

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-239468

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 69/04	NRN		C 0 8 G 69/04	NRN
69/10	NRN		69/10	NRN

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平7-43116  
(22)出願日 平成7年(1995)3月2日

(71)出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
(72)発明者 大沼 古信  
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内  
(72)発明者 富田 雅之  
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内  
(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 無水ポリアスパラギン酸の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 高分子量の無水ポリアスパラギン酸を、工業的に製造可能な方法で、かつ短時間で製造する方法を提供する。

【構成】 アスパラギン酸1モルに対し、酸触媒を0.001~0.3モルの割合で混合した後、該混合物を反応器中、100~350℃の温度範囲内で攪拌または混練しながら重縮合反応させることを特徴とする無水ポリアスパラギン酸の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アスパラギン酸1モルに対し、酸触媒を0.001~0.3モルの割合の混合物を反応器中、加熱下に攪拌または混練しながら重縮合反応させることを特徴とする無水ポリアスパラギン酸の製造方法。

【請求項2】 前記混合物がアスパラギン酸1モルに対し、酸触媒が0.01~0.25モルの割合で混合された混合物であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 反応温度が150~250℃の範囲内で、反応器中の前記混合物の平均滞留時間が0.5~240分の範囲内で重縮合反応させることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 酸触媒がリン酸類触媒であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、無水ポリアスパラギン酸の製造方法に関する。本発明の方法で得られる無水ポリアスパラギン酸はポリアスパラギン酸の前駆体として有用であり、これらの無水ポリアスパラギン酸およびポリアスパラギン酸は共に、キレート剤、スケール防止剤、洗剤用ビルダー、分散剤、保湿剤および肥料用添加剤等として有用なものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、無水ポリアスパラギン酸の製造方法としては、アスパラギン酸とリン酸等の脱水剤を大量に用い、170~200℃の温度下、真空中で、バルク重合させる方法（特公昭48-20638号公報または米国特許第5142062号明細書参照）が知られている。この方法は比較的短時間（2~3時間）で高分子量の無水ポリアスパラギン酸が得られるが、大量のリン酸等の脱水剤を使用する必要があるために、後処理工程で脱水剤を除くための煩雑な工程が必要であり、更に製造中、溶液の状態から重合の進行によりポリマーが固化し、攪拌等が不能になるなど、工業的な製造が困難である。

【0003】 一方、アスパラギン酸またはマレアミド酸を200℃以上の温度下に固相で反応させる方法（米国特許第5057597号明細書、同第5219986号明細書、同5315010号明細書または特開平6-206937号公報参照）、アンモニアと無水マレイン酸を120℃以上の温度下に固相で反応させる方法（米国特許第4839461号明細書および同第5296578号明細書等参照）、ならびにアスパラギン酸またはマレアミド酸を、ポリエチレングリコール、N-メチルピロリドンまたはスルホラン等の溶媒の存在下、120℃以上の温度下に反応させる方法（特開平6-145350号公報または特開平第6-211982号公報等参照）等の方法が知られている。しかし、これらの方法は

いずれも、原料を高い温度条件下に長時間反応させる必要があり、しかも得られる無水ポリアスパラギン酸の分子量は低い。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、高分子量の無水ポリアスパラギン酸を、工業的に製造可能な方法で、かつ短時間で製造しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アスパラギン酸と少量の酸触媒を均一に混合した後に反応を行うことにより高分子量の無水アスパラギン酸を短時間で簡便に製造しうることを見だし、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、アスパラギン酸1モルに対し、酸触媒を0.001~0.3モルの割合の混合物を反応器中、加熱下に攪拌または混練しながら重縮合反応させることを特徴とする無水ポリアスパラギン酸の製造方法を提供するものである。

## 【0006】 【発明の具体的な説明】

（アスパラギン酸） 本発明の方法において、アスパラギン酸として、L-、D-、DL-アスパラギン酸を使用することができる。これらの中で、特に好ましいのは高分子量化が容易という点で、L-アスパラギン酸である。また、アスパラギン酸以外に50mol%を超えない範囲で共重合可能な他のモノマーを用いることもできる。共重合可能なモノマーとしては特に制限はないが、例えば、a) アスパラギン酸塩、b) グルタミン酸及びその塩、c) アラニン、コリン、リジン等のa)、b) 以外のアミノ酸、d) グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、等のヒドロキシカルボン酸、e) 2-ヒドロキシエタノール、マレイン酸、アニリン等のアミノ基及びまたはカルボン酸基と反応し得る官能基を1個以上有する化合物等が挙げられる。

【0007】（酸触媒） 本発明の方法に使用し得る重縮合反応用触媒としては、塩酸、硫酸、無水硫酸等の鉱酸類、リン酸、ポリリン酸、メタリン酸、縮合リン酸および無水リン酸等のリン酸類、P-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸およびトリフルオロメタンスルホン酸等の有機酸類が挙げられる。これらの中で、高分子量体が得られやすいという点でリン酸類触媒が好ましい。酸触媒の使用量は、アスパラギン酸1モルに対し、通常は0.001~0.3モル、好ましくは0.01~0.25モル、特に好ましくは0.01~0.2モルの範囲の割合で使用される。

【0008】 酸触媒の使用量が0.001モル未満であると重縮合反応の速度向上としての効果が少ない。また、0.3モルを超えると、酸触媒中にアスパラギン酸が溶融し、ポリマーが固化した状態となり、反応を継続できなくなるため好ましくない。

【0009】(混合方法)本発明の方法においては、アスパラギン酸の重縮合反応を行う前に酸触媒と均質な状態に混合しておく必要がある。ここでの均質な状態とは、アスパラギン酸と酸触媒の混合物が見かけ状粒度の揃った状態にあり、酸触媒がアスパラギン酸に部分的に混合された凝集体を含まない状態を意味する。均質な状態に混合せず、アスパラギン酸を反応器中に仕込み、酸触媒を後添加し重縮合反応を行なうと、一部溶融固化、分子量の低下及び反応終了後の残存アスパラギン酸の増大という問題を生じるため好ましくない。

【0010】混合方法としては、溶媒を使用する湿式混合方法および機器を使用する乾式混合が挙げられる。混合温度としては0～95℃、好ましくは、室温～80℃の温度、混合時間としては0.5～600分、好ましくは1～300分の範囲内で混合される。湿式混合方法をとる場合、まず溶媒と酸触媒を混合し、ついで該混合物とアスパラギン酸を混合する。その際、使用し得る溶媒としては、重縮合反応に影響を及ぼさないものであれば特に制限はなく、具体的には、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族及び脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコールが挙げられ、混合終了後、溶媒を留去する必要があるため、沸点が150℃以下の溶媒を用いるのが好ましい。

【0011】乾式混合方法をとる場合、アスパラギン酸に酸触媒を添加した後機器を用いて混合する。アスパラギン酸への酸触媒の添加方法には特に制限はなく、一度に添加しても、少量づつ添加しても、噴霧してもよい。使用できる機器としては、攪拌混練型が好ましく、一般的なミル、ミキサー、ブレンダーおよびニーダー等が用いられ、大型機器の具体例として、SV-ミキサーおよびコニカルドライヤー(神鋼パテック社)、MZ-プロセスャー(大川原製作所)、パドルドライヤー(奈良機械)、SC-プロセスャー及び加圧ニーダー(栗本鉄工所)等が用いられる。

【0012】(重縮合反応)本発明の方法における重縮合反応は、前記混合物を反応器中に仕込み、加熱下、通常100～350℃、好ましくは150～250℃の温度で、平均滞留時間が0.5～240分、好ましくは1～180分の範囲内で攪拌または混練しながら固相で反応させる。反応温度が100℃未満及び平均滞留時間が0.5分未満であると、反応が容易に進行せず好ましくない。また、350℃を超える反応温度、240分を超える平均滞留時間で反応を行なうと、分解生成物を生成したり、反応が長時間になるなど経済的にも好ましくない。

【0013】上記条件を満足する反応器としては、バッチ式または連続式のどちらでもよく、バッチ式では、通常の反応器、SV-ミキサー、MZ-プロセスャーおよびバッチ式ニーダー等が用いられる。連続式では、2軸混練機、パドルドライヤー、SC-プロセスャーおよびKRCニーダー等(栗本鉄工所)が具体例として挙げられる。なお、この重縮合反応は不活性ガス気流下で行うのが好ましい。不活性ガスとしては特に制限はないが、窒素、アルゴン等を用いることができる。以下に本発明の方法を更に詳細に説明するため、実施例および比較例を示す。

【0014】

#### 【実施例】

##### 実施例1

攪拌機を備えた500ml二口フラスコ内にL-アスパラギン酸100g、85%リン酸5g(アスパラギン酸1モルに対し0.058モル)及びトルエン150gを仕込み、室温で1時間攪拌した。その後、室温80℃、減圧下でトルエンを実質的に無くなるまで留去して混合物を得た。この混合物の熱重量測定から求めた重縮合開始温度は181℃であった。

【0015】次いで、冷却器、温度計および攪拌機を備えた四口分解フラスコ内に、上記で得られた混合物を仕込み、マントルヒーターで加熱しながら、窒素気流下で重縮合反応を開始した。内温が160℃付近で水が留去し始めたため、この点を反応開始とし、200℃まで30分間で昇温させ、更に同温度で1時間攪拌を行ない、薄黄色の無水ポリアスパラギン酸の粉末73.2gを得た。この無水ポリアスパラギン酸の重量平均分子量は13,000、ポリマーへの転化率は97.0%であった。

【0016】1)熱重量測定:10℃/分昇温、窒素中、重量減少点(脱水開始点)を重縮合開始温度とした。

##### 2)重量平均分子量

東ソー(株)社製TSK Gel GMHHR-M+TSK Gel G2000HHRカラムおよび溶離液に10mM LiBrのジメチルホルムアミドを用いたGPCクロマトグラフ(示差屈折計)により得られたポリスチレン換算値である。

##### 3)ポリマーへの転化率

10gの反応生成物を200gのジメチルホルムアミド(DMF)に4時間攪拌溶解させ、この溶媒に溶解しないアスパラギン酸を濾別することにより除去して下記式より算出した。

【0017】

【数1】

10-DMF不溶分

$$\text{転化率(\%)} = \frac{\text{10-DMF不溶分}}{10} \times 100$$

10

##### 【0018】実施例2

L-アスパラギン酸100gおよび85%リン酸5gを

ミキサー（オスターブレンダー）中に仕込み、室温で15分間混合して混合物を得た。この混合物のTGAから求めた重縮合開始温度は182℃であった。次いで、実施例1と同様にして重縮合反応を行ない、薄黄色の無水ポリアスパラギン酸の粉末75.5gを得た。この無水ポリアスパラギン酸の重量平均分子量は12,000、ポリマーへの転化率は94.2%であった。

#### 【0019】比較例1

Ｌ－アスパラギン酸100gを単独で、実施例1と同様にして重縮合反応を行った。内温が200℃に到達した

時、水が留去し始め、同温度で7時間攪拌を行ない、ピンク色の無水ポリアスパラギン酸85.0gを得た。この無水ポリアスパラギン酸の重量平均分子量は7,000、ポリマーへの転化率は41.0%であった。

#### 【0020】実施例3～9および比較例2

触媒種、混合方法、反応条件を表1に変える以外は実施例1と同様の重縮合反応を行ない無水ポリアスパラギン酸を得た。結果を表1に示す。

#### 【0021】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比較例1	比較例2
触媒 (アスパラギン酸1モルに対する仕込みモル)	リン酸 (0.058)	リン酸 (0.058)	リン酸 (0.035)	リン酸 (0.115)	リン酸 (0.115)	リン酸 (0.23)	無水リン酸 (0.047)	P-1517 リン酸 (0.035)	リジン リン酸 (0.069)	無	無
混合方法	トルエン	ミキサー	トルエン	トルエン	ミキサー	ミキサー	トルエン	トルエン	トルエン	—	—
重縮合開始温度(℃)	181	182	184	179	180	177	178	208	202	225	225
反応条件	温度(℃)	～200	～200	～200	～200	～200	～200	～200	～200	200	～250
	時間(分)	90	90	90	90	90	90	180	180	420	300
	圧力	常圧	常圧	常圧	常圧	減圧 (5kPa)	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧
無水ポリアスパラギン酸	色	薄黄色	薄黄色	白色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	黄色	黄色	桃色	淡褐色
	重量平均分子量	13,000	12,000	11,000	19,000	17,000	28,000	19,000	9,000	10,000	7,000
	転化率(%)	97.0	94.2	92.5	99.0	98.8	99.9	99.7	99.9	100	41.0

#### 【0022】比較例3

Ｌ－アスパラギン酸100gおよび85%リン酸30g（アスパラギン酸1モルに対し0.345モル）をミキサー中に仕込み、室温で15分間混合し混合物を得た。次いで、実施例1と同様にして重縮合反応を行ったが、内温154℃で固化してしまい攪拌不能となったため、その後の操作は行なかつた。

#### 【0023】実施例10

Ｌ－アスパラギン酸30gおよび85%リン酸3.1g（アスパラギン酸1モルに対し0.12モル）をミキサ

ーで混合した混合物を、ラボプラストミル（東洋精機製作所製）を使用し、常圧、230℃で15分間混練しながら重縮合反応を行ない、薄黄色の無水ポリアスパラギン酸を21.3g得た。この無水ポリアスパラギン酸の重量平均分子量は15,000、ポリマーへの転化率は99.0%であった。

#### 【0024】

【発明の効果】本発明の方法によれば、高分子量の無水ポリアスパラギン酸を、簡略化された工程で短時間に高収率で製造することができる。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-239468

(43)Date of publication of application : 17.09.1996

(51)Int.Cl.

C08G 69/04

C08G 69/10

(21)Application number : 07-043116

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 02.03.1995

(72)Inventor : ONUMA YOSHINOBU  
TOMITA MASAYUKI

### (54) PRODUCTION OF ANHYDROUS POLYASPARTIC ACID

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce a high-molecular-weight anhydrous polyaspartic acid within a short time by an industrially practical manner by polycondensing aspartic acid under heating in the presence of an acid catalyst.

**CONSTITUTION:** This anhydrous polyaspartic acid is obtained by polycondensing a mixture of 1mol of aspartic acid and 0.001-0.3mol of an acid catalyst by heating under agitation or kneading. A phosphoric acid catalyst is desirably used as the catalyst considering that a high-molecular product can easily be obtained. The amount of the acid catalyst and is usually 0.001-0.3mol, more desirably 0.01-0.2mol. When the amount of the acid catalyst used is below 0.001mol, it shows little effect of improving the rate of polycondensation. When this amount is above 0.3mol, the aspartic acid melts in the acid catalyst, the polymer becomes a solid, and thereby the reaction is undesirably interrupted.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP-A-8-239468

Laid-Open Date: September 17, 1996

Application No.: 7-43116

Application Date: March 2, 1995

5 Applicant: Mitsubishi Chem. Corp.

[Title of the Invention]

METHOD FOR PRODUCTION OF POLYASPARTIC ANHYDRIDE

10 [Claims]

1. A method for the production of a polyaspartic anhydride which comprises polycondensing a mixture containing aspartic acid and an acid catalyst in an amount of 0.001 to 0.3 mol per mol of the aspartic acid under agitation or kneading while  
15 heated in a reactor.

2. A method according to claim 1, wherein said mixture is a mixture containing aspartic acid and an acid catalyst in an amount of 0.01 to 0.25 mol per mol of the aspartic acid.

3. A method according to claim 1, wherein the  
20 polycondensation reaction is performed under such conditions as that the reaction temperature is in the range of 150 to 250 °C, and the average residence time of said mixture in the reactor is in the range of 0.5 to 240 minutes.

4. A method according to claim 1, wherein the acid catalyst  
25 is a phosphoric acid based catalyst.